



## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No. \_\_\_\_\_

International Filing Date \_\_\_\_\_

Name of receiving Office and "PCT International Application" \_\_\_\_\_

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum) \_\_\_\_\_

Box No. I	TITLE OF INVENTION		HEAT RESISTANT EXPANDED GRAPHITE SHEET AND METHOD FOR PRODUCTION OF THE SAME	
Box No. II	APPLICANT			
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)			<input type="checkbox"/> This person is also inventor	
TOYO TANSO CO., LTD. 7-12, Takeshima 5-chome, Nishiyodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka 555-0011 Japan			Telephone No. 06-6471-7912	
			Facsimile No. 06-6471-0444	
			Teleprinter No.	
State (that is, country) of nationality.		State (that is, country) of residence.		
JAPAN		JAPAN		
This person is applicant for the purposes of <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box				
Box No. III	FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)			
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)			This person is:	
OILES CORPORATION 3-2, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo-to, 105-8584 Japan			<input checked="" type="checkbox"/> applicant only	
			<input type="checkbox"/> applicant and inventor	
			<input type="checkbox"/> inventor only (If this check box is marked, do not fill in below)	
State (that is, country) of nationality.		State (that is, country) of residence.		
JAPAN		JAPAN		
This person is applicant for the purposes of <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box				
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet				
Box No. IV	AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE			
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as			<input checked="" type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)			Telephone No.	
Tanimachō-nishi 3-chōme, Sakai-shi, Osaka 590-0947 Japan				
			Teleprinter No.	

☐ Address for correspondence: Mark it with a check box when agent or common representative is appointed and the applicant(s) or inventor(s) must indicate a postal address and telephone number in the address.

For PCT information, see PCT/JP/88/1

For PCT information, see PCT/JP/88/1



Continuation of Box No. **FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)***If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.*

Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

SAKAIRI Yoshikazu

c/o OILES CORPORATION, Fujisawa  
Jigyojo 8, Kirihara-cho, Fujisawa-shi,  
Kanagawa-ken, 252-0811 Japan

This person is

- ☐ applicant only
- ☒ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality

JAPAN

State (that is, country) of residence

JAPAN

This person is applicant for the purposes of

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

SHIMURA Toshihiko

c/o OILES CORPORATION, Fujisawa  
Jigyojo 8, Kirihara-cho, Fujisawa-shi,  
Kanagawa-ken, 252-0811 Japan

This person is

- ☐ applicant only
- ☒ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality

JAPAN

State (that is, country) of residence

JAPAN

This person is applicant for the purposes of

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

KUROSE Kohei

c/o OILES CORPORATION, Fujisawa  
Jigyojo 8, Kirihara-cho, Fujisawa-shi,  
Kanagawa-ken, 252-0811 Japan

This person is

- ☐ applicant only
- ☒ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality

JAPAN

State (that is, country) of residence

JAPAN

This person is applicant for the purposes of

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

KUSUYAMA Toshiaki

c/o TOYO TAIISO CO., LTD.  
7-12 Takeshima-5-chome

This person is

- ☐ applicant only
- ☒ applicant and inventor
- ☐ inventor only (If this check box is marked, do not fill in below.)

This person is applicant for the purposes of

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box



Continuation of Box No. 1. FURTHER APPLICANT(S) AND/OR FURTHER INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

INOMOTO Hideaki  
c/o TOYO TANSO CO., LTD.  
Takuma Factory 2791, Matsuzaki  
Takuma-cho, Mitoyo-gun, Kagawa  
769-1102 Japan

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check box is marked, do not fill in below)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

KAKIMI Hideaki  
c/o TOYO TANSO CO., LTD.  
Takuma Factory 2791, Matsuzaki  
Takuma-cho, Mitoyo-gun, Kagawa  
769-1102 Japan

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check box is marked, do not fill in below)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only  
☐ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check box is marked, do not fill in below)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only  
☐ applicant and inventor  
☐

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box



**Box No. V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4 9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania                               | <input type="checkbox"/> LS Lesotho                                   |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia                               | <input type="checkbox"/> LT Lithuania                                 |
| <input type="checkbox"/> AT Austria                               | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg                                |
| <input type="checkbox"/> AU Australia                             | <input type="checkbox"/> LV Latvia                                    |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan                            | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova                       |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina                | <input type="checkbox"/> MG Madagascar                                |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados                              | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria                              |   |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil                                | <input type="checkbox"/> MN Mongolia                                  |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus                               | <input type="checkbox"/> MW Malawi                                    |
| <input type="checkbox"/> CA Canada                                | <input type="checkbox"/> MX Mexico                                    |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein  | <input type="checkbox"/> NO Norway                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China                      | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand                               |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba                                  | <input type="checkbox"/> PL Poland                                    |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic                        | <input type="checkbox"/> PT Portugal                                  |
| <input type="checkbox"/> DE Germany                               | <input type="checkbox"/> RO Romania                                   |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark                               | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation                        |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia                               | <input type="checkbox"/> SD Sudan                                     |
| <input type="checkbox"/> ES Spain                                 | <input type="checkbox"/> SE Sweden                                    |
| <input type="checkbox"/> FI Finland                               | <input type="checkbox"/> SG Singapore                                 |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom                        | <input type="checkbox"/> SI Slovenia                                  |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia                               | <input type="checkbox"/> SK Slovakia                                  |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana                                 | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone                              |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia                                | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan                                |
| <input type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau                         | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan                              |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia                               | <input type="checkbox"/> TR Turkey                                    |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary                               | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago                       |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia                             | <input type="checkbox"/> UA Ukraine                                   |
| <input type="checkbox"/> IL Israel                                | <input type="checkbox"/> UG Uganda                                    |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland                               | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America       |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan                      |   |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya                                 | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan                                |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan                            | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam                                  |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea          | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe                                  |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan                            |   |
| <input type="checkbox"/> .....                                    |   |

Check boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet

**Confirmation of Designation Statement:** In addition to the designations made at (a), the applicant also makes under Rule 4 9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the content of the designation and confirmation fees; confirmation must reach the receiving Office within the 2 month time limit.)

Signature of Applicant or Agent: .....

Date: ..... (the request form)





<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further claims are indicated in the Supplemental Box		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application country	regional application, regional Office	international application receiving Office
item (1)	200493/99	JAPAN		
item (2)				
item (3)				
<input type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s)				
* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.				
<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>				
Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two letter code may be used)		Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority)		
ISA / EP / P		Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)		
<b>Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING</b>				
This international application contains the following number of sheets: request : 5 description (excluding sequence listing part) : 13 claims : 1 abstract : 1 drawings : 1 sequence listing part of description : Total number of sheets : 21		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1 <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2 <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3 <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney, reference number, if any 4 <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5 <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s) 6 <input type="checkbox"/> translation of international application into (language) 7 <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8 <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9 <input type="checkbox"/> other (specify):		
Figure of the drawings which should accompany the abstract:		Language of filing of the international application : English		
<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>				
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request)				
OZEKI Hiroshi				

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing	<input type="checkbox"/> received
International Searching Authority (ISA) : EP / P <input type="checkbox"/> examination of search report deferred until search fee is paid	

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau	



# PCT

## FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Request

For receiving Office use only

International application No.

Date stamp of the receiving Office

Applicant's or agent's  
file reference

Applicant

### CALCULATION OF PRESCRIBED FEES

1 TRANSMITTAL FEE

95,000 [118]

2 SEARCH FEE

[S]

International search to be carried out by

(If two or more International Searching Authorities are competent in relation to the international application, indicate the name of the Authority which is chosen to carry out the international search)

3 INTERNATIONAL FEE

#### Basic Fee

The international application contains 21 sheets

first 30 sheets

55,000 [b1]

x

remaining sheets

additional amount

=

[b2]

55,000

[B]

Add amounts entered at b1 and b2 and enter total at B

#### Designation Fees

The international application contains 5 designations

5

x

12,700

=

63,500

[D]

number of designation fees  
payable (maximum 11)

amount of designation fee

118,500

[I]

Add amounts entered at B and D and enter total at I

(Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the international fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the total to be entered at I is 25% of the sum of the amounts entered at B and D)

4 FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable)

[P]

5 TOTAL FEES PAYABLE

213,500

Add amounts entered at I, S, I and P, and enter total in the TOTAL box

TOTAL

☐ The designation fees are not paid at this time

### MODE OF PAYMENT

☐ authorization to charge  
deposit account (see below)

☐ bank draft

☐ coupons

☐ cheque

☐ cash

☐ other (specify)

☐ postal money order

☐ revenue stamps

☐ is hereby authorized to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above to my deposit account

☐ is hereby authorized to charge the fee for preparation and transmittal of the priority document to the International Bureau of WIPO to my deposit account

Deposit Account No.

Date (day month year)

Signature



日原の「日」は、(一)日語で日原が平野(原)を意味するから、

第 1 回 発明の名称 (1)

第 11 條 住所人

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載。法人は公定の完全な名称を記載。あて名は郵便番号及び国名も記載）

O s a k a    5 5 5    0 0 1 1    J a p a n

電話番号:

06 6473-7912

ファクシミリ番号：

06-6471 0444

加入電信器号:

国名 (国名) : 日本国 JAPAN

(住所 (国)) : 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である。

106 (イ) 解法: ④

☒ 米田を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

第 11 欄 その他の出願人又は発明者

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公定の完全な名称を記載；あて名は郵便送り及び印刷名も記載）

OILES CORPORATION

1 0 5 - 8 5 8 4 J a p a n

この欄に記載した者は  
めに該当する。

☒ 出願人のみである。

☐ 出願人及び（再）発明者である。

〔 〕 発明者のみである。  
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

INFORMATION - J A P A N

(住所) : 日本[E] JAPAN

この欄に記された者曰、次の

指示国に、以上の出願人がある。

(1)  $\mathcal{C} \in \mathcal{C}(\mathcal{H})$  and  $\mathcal{C} \neq \{0\}$

☒ 本国を除くすべての指定国

[ ] \* (N) 1/2

| 選記欄に記載した指定国

【その他の出願人又は発明者が特許に記載されている。

第 IV 欄 代理人又は其通の代表者、通知のある者。

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する。

☒ 代理人

〔 〕 八通の代表者

氏名(名前)及びふりかき名、(姓・名の順に直読、左(は)公式の完全な名前を直読、あておは郵便番号見(は)図名も直読)

| 附录 B |

DOI: 10.1002/9781118327471.ch19

0722 24 6056

附：電信局

[illegible]
$$17x^4 + 17x^3 + 12x^2 + 10x + 1 = (2x^2 + 1)(4x^2 + 10x + 1) = (4x^2 + 10x + 8 - 7)(4x^2 + 10x + 1)$$



この欄に記載した者は、次に該当する：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載。又は正式の完全な名称を記載。あて名は郵便番号及び国名も記載）

坂入 良和 SAKAIRI Yoshikazu

〒252 0811 日本国神奈川県藤沢市桐原町8番地

オйлレス工業株式会社藤沢事業場内

c/o OILES CORPORATION, Fujisawa  
Jigyajo 8, Kirihara-cho, Fujisawa-shi,  
Kanagawa ken, 252 0811 Japan

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
（ここに印を付したときは、以下に記入しないこと）

国名（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載。又は正式の完全な名称を記載。あて名は郵便番号及び国名も記載）

志村 俊彦 SHIMURA Toshihiko

〒252 0811 日本国神奈川県藤沢市桐原町8番地

オйлレス工業株式会社藤沢事業場内

c/o OILES CORPORATION, Fujisawa  
Jigyajo 8, Kirihara-cho, Fujisawa-shi,  
Kanagawa-ken, 252 0811 Japan

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
（ここに印を付したときは、以下に記入しないこと）

国名（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載。又は正式の完全な名称を記載。あて名は郵便番号及び国名も記載）

黒瀬 講平 KUROSE Kohei

〒252 0811 日本国神奈川県藤沢市桐原町8番地

オйлレス工業株式会社藤沢事業場内

c/o OILES CORPORATION, Fujisawa  
Jigyajo 8, Kirihara-cho, Fujisawa-shi,  
Kanagawa ken, 252 0811 Japan

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
（ここに印を付したときは、以下に記入しないこと）

国名（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載。又は正式の完全な名称を記載。あて名は郵便番号及び国名も記載）

楠山 寿己 KUSUYAMA Toshiki

〒555 0011 日本国大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

東洋炭素株式会社内

c/o TOYO TANSO CO. LTD

この欄に記載した者は、次に該当する：

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

Osaka 555 0011 Japan

国名（国名）： 日本国 JAPAN

住所（国名）： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載。又は正式の完全な名称を記載。あて名は郵便番号及び国名も記載）

TOYO TANSO CO. LTD. (東洋炭素株式会社) 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号





第1頁 出願の概要 出願人又は発明者

この記載を使用しないときは、この用紙を破棄に含めないこと。

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の定款を名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

井元 秀紀 INOMOTO Hideki  
〒769 1102 日本国香川県三豊郡詫間町松崎2791  
東洋炭素株式会社詫間工場内  
c/o TOYO TANSO CO., LTD.  
Takuma Factory 2791, Matsuzaki  
Takuma-cho, Mitoyo-gun, Kagawa  
769 1102 Japan

この欄に記載した者は、  
次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☒ 出願人及び発明者である。  
☐ 発明者のみである。  
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

出願国に於いての出願人である: ☐ すべての出願国 ☐ 米国を除くすべての出願国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した出願国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の定款を名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

垣見 英昭 KAKIMI Hideaki  
〒769 1102 日本国香川県三豊郡詫間町松崎2791  
東洋炭素株式会社詫間工場内  
c/o TOYO TANSO CO., LTD.  
Takuma Factory 2791, Matsuzaki  
Takuma-cho, Mitoyo-gun, Kagawa  
769 1102 Japan

この欄に記載した者は、  
次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☒ 出願人及び発明者である。  
☐ 発明者のみである。  
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

出願国に於いての出願人である: ☐ すべての出願国 ☐ 米国を除くすべての出願国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した出願国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の定款を名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☐ 出願人及び発明者である。  
☐ 発明者のみである。  
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

出願国に於いての出願人である: ☐ すべての出願国 ☐ 米国を除くすべての出願国 ☐ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した出願国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の定款を名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する:

- ☐ 出願人のみである。  
☐ 出願人及び発明者である。

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

出願国に於いての出願人である: ☐ すべての出願国 ☐ 米国を除くすべての出願国 ☐ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した出願国

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の定款を名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

〒769 1102 (国名) (1998年7月)



### 2.2. 与成年牛群共存

- ☐ A P 中半群 : G I I ガナ Ghana, G M ガンビア Gambia, K E ケニア Kenya, L S レソト Lesotho, N W マラウイ Malawi, S D スーダン Sudan, S Z スワジランド Swaziland, U G ウガンダ Uganda, Z W ジンバウェ Zimbabwe、及びハフスプロトコルと特許協力条約の締結国である他の国

☐ E A アゼルバイジャン Azerbaijan : A T アルメニア Armenia, A Z アゼルバイジャン Azerbaijan, B Y ベラルーシ Belarus, K G キギリス Kyrgyzstan, K Z カザフスタン Kazakhstan, M D モルドヴァ Republic of Moldova, R ロシア Russian Federation, T J タジキスタン Tajikistan, T M トルクメニスタン Turkmenistan、及びロシア特許条約と特許協力条約の締結国である他の国

☒ E P 中半群 : A O オーストラリア Austria, B Belgium, C I Iland I., I スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland und Liechtenstein, C Y キプロス Cyprus, D Germany, D K デンマーク Denmark, E S スペイン Spain, F フィンランド Finland, F R フランス France, G United Kingdom, G ギリシャ Greece, I Ireland, I イタリア Italy, L Luxembourg, M Monaco, N Netherlands, P Portugal, S スウェーデン Sweden、及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締結国である他の国

☐ C A 中半群 : B Burkina Faso, B ベナン Benin, C 中央アフリカ Central African Republic, C コンゴ Congo, C コートジボワール Côte d'Ivoire, C カメルーン Cameroon, G Gabon, G ガーナ Ghana, M Mali, M Mauritanie Mauritania, N Niger, N ニジェール Niger, S セネガル Senegal, T Chad, T トーゴ Togo、及びアフリカの所有権機構のメンバー国と特許協力条約の締結国である他の国(他の制度の保護は収容国に委託する)

1. 国1^1 中が昔に (他の船舶の保護又は収扱いを求める場合)には点線とに記載する)

- |   |  |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> A L アルバニア Albania  | <input type="checkbox"/> L I リトアニア Lithuania   |
| <input type="checkbox"/> A M アルメニア Armenia  | <input type="checkbox"/> L L ハルクセンブルグ Luxembourg   |
| <input type="checkbox"/> A T オーストリア Austria                                       | <input type="checkbox"/> L V ラトヴィア Latvia  |
| <input type="checkbox"/> A U オーストラリア Australia                                    | <input type="checkbox"/> M D モルドヴァ Republic of Moldova                                   |
| <input type="checkbox"/> A Z アゼルバイジャン Azerbaijan                                  | <input type="checkbox"/> M G マダガスカル Madagascar   |
| <input type="checkbox"/> B A ボスニア・ヘルツェゴヴィナ Bosnia and Herzegovina                 | <input type="checkbox"/> M K マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> B B バルバドス Barbados                                       | <input type="checkbox"/> M N モンゴル Mongolia   |
| <input type="checkbox"/> B G ブルガリア Bulgaria                                       | <input type="checkbox"/> M W マラウイ Malawi   |
| <input type="checkbox"/> B R ブラジル Brazil  | <input type="checkbox"/> M X メキシコ Mexico   |
| <input type="checkbox"/> B S ベラルーシ Belarus  | <input type="checkbox"/> N O ノルウェー Norway  |
| <input type="checkbox"/> C A カナダ Canada   | <input type="checkbox"/> N Z ニュージーランド New Zealand  |
| <input type="checkbox"/> C H and F L スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> P L ポーランド Poland  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C N 中国 China                                  | <input type="checkbox"/> P P ポルトガル Portugal  |
| <input type="checkbox"/> C U キューバ Cuba  | <input type="checkbox"/> R O ルーマニア Romania   |
| <input type="checkbox"/> C Z チェコ Czech Republic                                   | <input type="checkbox"/> R U ロシア Russian Federation                                      |
| <input type="checkbox"/> D E ドイツ Germany  | <input type="checkbox"/> S D スーダン Sudan  |
| <input type="checkbox"/> D K デンマーク Denmark  | <input type="checkbox"/> S E スウェーデン Sweden   |
| <input type="checkbox"/> E E エストニア Estonia  | <input type="checkbox"/> S G シンガポール Singapore  |
| <input type="checkbox"/> E S スペイン Spain   | <input type="checkbox"/> S I スロヴェニア Slovenia   |
| <input type="checkbox"/> F I フィンランド Finland                                       | <input type="checkbox"/> S K スロヴァキア Slovakia   |
| <input type="checkbox"/> G B 英国 United Kingdom                                    | <input type="checkbox"/> S L シエラ・レオネ Sierra Leone  |
| <input type="checkbox"/> G G ジョージア Georgia  | <input type="checkbox"/> T J タジキスタン Tajikistan   |
| <input type="checkbox"/> G L ガーナ Ghana  | <input type="checkbox"/> T M トルクメニスタン Turkmenistan                                       |
| <input type="checkbox"/> G M ガンビア Gambia  | <input type="checkbox"/> T R トルキー Turkey   |
| <input type="checkbox"/> G N ガーナ・ウリイ Guinea-Bissau                                | <input type="checkbox"/> T T トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago                              |
| <input type="checkbox"/> H R クロアチア Croatia  | <input type="checkbox"/> U A ウクライナ Ukraine   |
| <input type="checkbox"/> H U ハンガリー Hungary  | <input type="checkbox"/> U G ウガンダ Uganda   |
| <input type="checkbox"/> I D インドネシア Indonesia                                     | <input checked="" type="checkbox"/> U S 米国 United States of America                      |
| <input type="checkbox"/> I L イスラエル Israel   | <input type="checkbox"/> U Z ウズベキスタン Uzbekistan  |
| <input type="checkbox"/> I S アイスランド Iceland                                       | <input type="checkbox"/> V N ヴェトナム Viet Nam  |
| <input checked="" type="checkbox"/> J P 日本 Japan                                  | <input type="checkbox"/> Y U ユーゴスラヴィア Yugoslavia   |
| <input type="checkbox"/> K E ケニア Kenya  | <input type="checkbox"/> Z W ジンバブエ Zimbabwe  |
| <input type="checkbox"/> K G キルギス Kyrgyzstan                                      |  |

- $$\left\{ \begin{array}{l} \left[ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right] = 1.45 \times 10^{-1} \text{ (1.45\%)} \\ \left[ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right] = 1.55 \times 10^{-1} \text{ (1.55\%)} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left[ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right] = 1.45 \times 10^{-1} \text{ (1.45\%)} \\ \left[ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right] = 1.55 \times 10^{-1} \text{ (1.55\%)} \end{array} \right\}$$

[illegible]



第ⅤⅠ欄 先の出願日 (日、月、年)		先の出願番号		第ⅤⅡ欄 先の出願 国内出願：国名 広域出願：*広域官庁名 国際出願：受理官庁名		
(1)						
(2)	14.07.99	平成11年特許願 第200493号	日本国 JAPAN			
(3)						

上記( )の番号の先の出願(ただし、本国際出願が提出される受理官庁に対して提出されたものに限る)のうち、次の( )の番号のものについては、出願書類の総目録表を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁(日本国特許庁の長官)に対して請求している。

\*先の出願が、ARIPOの特許出願である場合には、その先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国の少なくとも1ヶ国を追記欄に表示しなければならない(規則4.10(b)(ii))。追記欄を参照。

第ⅤⅢ欄 国際出願の提出日(日、月、年)	第ⅤⅣ欄 国際出願の提出番号(15桁)	第ⅤⅤ欄 国際出願の提出国名(又は広域官庁名)

第ⅤⅥ欄 国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。	第ⅤⅦ欄 この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。
願書 ..... 5 枚 明細書(配列表を除く) ..... 13 枚 請求の範囲 ..... 1 枚 要約書 ..... 1 枚 図面 ..... 1 枚 明細書の配列表 ..... 1 枚 合計 ..... 21 枚	1. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙 2. <input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面 3. <input checked="" type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面 4. <input checked="" type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状 5. <input type="checkbox"/> 優先権書類(上記第ⅤⅠ欄の( )の番号を記載する) 6. <input type="checkbox"/> 国際出願の翻訳文(翻訳に使用した書名を記載する) 7. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面 8. <input type="checkbox"/> スクレイナド又はアミノ酸配列表(フレキシブルディスク) 9. <input type="checkbox"/> その他(書名を詳細に記載する)
要約書とともに提示する図面:	本国際出願の使用言語名: 日本語

第ⅤⅧ欄 国際出願の提出国名(又は広域官庁名)	第ⅤⅨ欄 国際出願の提出国名(又は広域官庁名)
日本国 JAPAN	

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日	2. 図面

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日	2. 図面

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日	2. 図面



# P C T

出願人 氏名 住所 国 州 市 町 丁目 番 号

代理人 氏名 住所 国 州 市 町 丁目 番 号

受理官庁記入欄

出願の受理官庁の名称

受理官庁の日付印

出願人又は代理人の署名(記号)

出願人

出願の受理官庁の名称

1. 及び 2. 特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律 (国内法)  
第 18 条第 1 項第 1 号の規定による手数料 (ZE 1)  
(送付手数料 [T] 及び調査手数料 [S] の合計)

95,000 円 T + S

3. 国際手数料 (ZE 2)

基本手数料

国際出願に含まれる用紙の枚数 21 枚

最初の 30 枚まで

55,000 円 b 1

×

円 b 2

30 枚を超える用紙の枚数 用紙 1 枚の手数料

b 1 及び b 2 に記入した金額を加算し、合計額を B に記入

55,000 円 B

指定手数料

国際出願に含まれる指定数 (ZE 3) 5

5 × 12,700 =

63,500 円 D

支払うべき指定手数料 (指定当りの手数料)  
の数 (12 条第 1 項第 1 号) (円)  
(ZE 4)

D 及び B に記入した金額を加算し、合計額を E に記入

118,500 円 E

4. 始付すべき手数料の合計

E 及び D に記入した金額を加算し、合計額を合計に記入

213,500 円

この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない。

出願人 氏名 住所 国 州 市 町 丁目 番 号

代理人 氏名 住所 国 州 市 町 丁目 番 号





## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

OZEKI, Hiroshi  
Daiwa Building,  
2-6, Kumanochō nishi 3-cho  
Sakai-shi  
Osaka 590-0947  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 August 2000 (22.08.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference	International application No. PCT/JP00/04717

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TOYO TANSO CO., LTD. et al (for all designated States except US)

SAKAIRI, Yoshikazu et al (for US)

International filing date : 13 July 2000 (13.07.00)

Priority date(s) claimed : 14 July 1999 (14.07.99)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 28 July 2000 (28.07.00)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : CN, JP, KR, US

## ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

  
Masashi HONDA



1

**INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE**

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

**For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.**

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS**

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

**REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS**

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may, during the request for national phase entry, object to the priority claimed.

Where the priority of an earlier application is claimed, the priority date for the international application is the filing date of the said earlier application, or, if the priority document is submitted to the International Bureau after the expiration of 16 months from the priority date, the filing date of the earliest application whose priority is claimed.



1  
2  
3

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OZEKI, Hiroshi  
Daiwa Building,  
2-6, Kumanochō nishi 3-cho  
Sakai-shi  
Osaka 590-0947  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 06 November 2000 (06.11.00)	
Applicant's or agent's file reference	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP00/04717	International filing date (day/month/year) 13 July 2000 (13.07.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 14 July 1999 (14.07.99)
Applicant TOYO TANSO CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An **asterisk(\*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 July 1999 (14.07.99)	11/200493	JP	20 Octo 2000 (20.10.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

Magda BOUACHA





# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

OZEKI, Hiroshi  
Daiwa Building  
2-6, Kumanochō nishi 3-cho  
Sakai-shi  
Osaka 590-0947  
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

25 January 2001 (25.01.01)

Applicant's or agent's file reference

### IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP00/04717

International filing date (day/month/year)

13 July 2000 (13.07.00)

Priority date (day/month/year)

14 July 1999 (14.07.99)

Applicant

TOYO TANSO CO., LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 25 January 2001 (25.01.01) under No. WO 01/05703

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IR 301 (Notification of Demand for Preliminary Examination) and the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra





## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

INFORMATION CONCERNING ELECTED  
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

To:

OZEKI, Hiroshi  
Daiwa Building  
2-6, Kumanocho nishi 3-cho  
Sakai-shi  
Osaka 590-0947  
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

26 March 2001 (26.03.01)

Applicant's or agent's file reference

## IMPORTANT INFORMATION

International application No.

PCT/JP00/04717

International filing date (day/month/year)

13 July 2000 (13.07.00)

Priority date (day/month/year)

14 July 1999 (14.07.99)

Applicant

TOYO TANSO CO., LTD. et al

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE  
National : CN, JP, KR, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

None

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

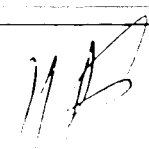
Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed **until 31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer:

R. Forax





**Translation**

**PATENT COOPERATION TREATY**

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPC/EA 416)	
International application No. PCT/JP00/04717	International filing date ( <i>day month year</i> ) 13 July 2000 (13.07.00)	Priority date ( <i>day month year</i> ) 14 July 1999 (14.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 31/04		
Applicant TOYO TANSO CO., LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☐ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Name and mailing address of the Applicant

Name and mailing address of the Agent



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/JP00/04717

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application \*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 page: \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19)  
 page: \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 page: \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

\* In the event that the international application is not in English, the international preliminary examination report shall be in English. The international preliminary examination report shall be in the language of the international application, unless the international preliminary examination report is in English.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04717

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	2,4,9	YES
	Claims	1,3,5-8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 52-35205, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.) 17 March 1977 (17.03.77)

Document 2: JP, 9-286972, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.) 4 November 1997 (04.11.97)

(1) Based on the descriptions in documents 1 and 2 cited in the international search report, the inventions set forth as Claims 1, 3, and 5-8 do not appear to involve an inventive step.

Documents 1 and 2 describe expanded graphite that is produced with the addition of phosphoric acid or a phosphoric acid salt as an antioxidant, and because a dehydrogenation reaction occurs in the phosphoric acid during the production process of the aforementioned expanded graphite when phosphoric acid is added, and it is understood that the aforementioned expanded graphite contains phosphorus pentoxide.

Persons skilled in the art can easily utilize a combination of phosphoric acid and a phosphoric acid salt as the antioxidant in the inventions described in documents 1 and 2.

With respect to the production process on page 5 in this application, the inventions described in documents 1 and 2 add phosphoric acid to graphite after an acid treatment, but the time at which the phosphoric acid is added to the expanded graphite is merely a matter to be suitably determined by persons skilled in the art, and this examination finds that adding the phosphoric acid during the acid treatment of the graphite presents no particular difficulty to persons skilled in the art.

Furthermore, with respect to the advantage of the inventions in this application, in looking at the descriptions in the Specification (page 3, lines 4 to 9; Examples: Comparative Examples and the like), this examination finds no particularly outstanding advantage in comparison with the inventions described in documents 1 and 2 other than the specification of the numeric ranges of the phosphorus pentoxide content at 0.05 to 5.0% by weight and the phosphoric acid salt content at 1 to 16% by weight.

(2) The inventions set forth as Claims 2, 4, and 9 appear to involve an inventive step with respect to document 1 cited in the international search report.

Documents 1 and 2 do not describe a phosphorus pentoxide content of 0.05 to 5.0% by weight and the phosphoric acid salt content of 1 to 16% by weight, and this examination finds that the inventions set forth as Claims 2 and 9 provide the advantage thereby of excellent resistance to oxidation at high temperatures while satisfying the various performance properties required in an expanded graphite sheet.





**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/JP00/04717

**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The inventions set forth as Claims 5-8 are inventions concerning a production process, but because only the starting materials of the expanded graphite are specified and the production steps are not described, it is unclear what method is used to produce the heat resistant expanded graphite.

It is also unclear whether or not phosphorus pentoxide is produced only in Claims 5-8.



PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

17 AUG 2001

出願人又は代理人 の書類記号	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04717	国際出願日 (日.月.年) 13.07.00	優先日 (日.月.年) 14.07.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl. <sup>7</sup> C01B31/04		
出願人(氏名又は名称) 東洋炭素株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。  
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  
I ☒ 国際予備審査報告の基礎  
II ☐ 優先権  
III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成  
IV ☐ 発明の単一性の欠如  
V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明  
VI ☐ ある種の引用文献  
VII ☐ 国際出願の不備  
VIII ☒ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日

国際予備審査報告を作成した日

〒100-8581 東京都千代田区霞が関二丁目4番5号

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



## 1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ 図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ 図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ 図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、スクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c)) この補正を含む差し替え用紙は上



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	2, 4, 9	有
	請求の範囲	1, 3, 5-8	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP, 52-35205, A (日立化成工業株式会社) 17.3月.1977 (17.03.77)  
文献2: JP, 9-286972, A (日立化成工業株式会社) 4.11月.1997 (04.11.97)

(1) 請求の範囲第1, 3, 5-8に記載の発明は、国際調査報告で引用された文献1, 2より進歩性を有しない。

文献1, 2には、酸化防止剤として、燐酸、または燐酸塩を添加して製造した膨張黒鉛が記載されており、燐酸を添加した場合には、前記膨張黒鉛の製造時に燐酸の脱水反応が生じるため、前記膨張黒鉛は五酸化燐を含有すると解される。

文献1, 2に記載の発明において、酸化防止剤である燐酸と、燐酸塩を組み合わせ使用することは当業者が適宜なし得ることにすぎない。

また、本願の第5項の製造方法に関し、文献1, 2記載の発明は、燐酸を黒鉛の酸処理後に添加するものであるが、どのような時期に燐酸を膨張黒鉛に添加するかは当業者の適宜定めうる事項にすぎず、燐酸を黒鉛の酸処理時に添加する点についても当業者にとって格別の困難性は認められない。

加えて、本願発明の効果について、明細書の記載（第3頁第4-9行、実施例、比較例等）を検討しても、五酸化燐の含有量が0.05-5.0重量%かつ燐酸塩が1-16重量%という特定の数値範囲以外には、文献1, 2に記載の発明に比較して格別の効果を奏するとは解されない。

(2) 請求の範囲2, 4, 9に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1, 2には、五酸化燐の含有量を0.05-5.0重量%、かつ燐酸塩を1-16重量%とする点は記載されておらず、一方、請求の範囲第2, 9記載の発明はこの点により、高温条件下での耐酸化性に極めて優れ、しかも膨張黒鉛シートとして必要とされる諸性質を満足するという極めて有利な効果を発揮する。

また、文献1, 2には、膨張黒鉛シートにおいて、700℃の空气中において3時間暴露した時の酸化消耗率が10%未満である点は記載されておらず、請求の範囲第4項のこの点は、文献1, 2から当業者といえども容易に想到し得ないものである。





## VII. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲第5-8項に係る発明は、製造方法の発明であるが、膨張黒鉛の製造原料のみが特定され、製造工程に関しては記載されていないため、耐熱性膨張黒鉛をどのように製造する方法であるのか不明瞭である。

また、請求の範囲第5-8の記載のみでは、五酸化燐が生成されるかどうか不明瞭である。







## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/04, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 52-35205, A (日立化成工業株式会社) 17.3月.1977 (17.03.77), 全文参照 (ファミリーなし)	1, 3, 5-8 2, 4, 9
X A	JP, 9-286972, A (日立化成工業株式会社) 4.11月.1997 (04.11.97), 全文参照 (ファミリーなし)	1, 3, 5-8 2, 4, 9
A	JP, 10-101316, A (積水化学工業株式会社) 21.4月.1998 (21.04.98), 全文参照 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」出願による開示、使用、開示されたもの又は他の

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せに

10.10.00

国際調査機関の名称及び住所

日本国特許庁 (特許庁)

〒100-8165 東京都千代田区千代田

〒100-8165 東京都千代田区千代田

〒100-8165 東京都千代田区千代田

〒100-8165 東京都千代田区千代田

特許庁審査官 (権限のある職員)

が、署名する

4 G 9 4 5 9



調査報告書 (PCT/JP00/04717) 第1頁



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-8607, A (日立化成工業株式会社) 17.1月.1984 (17.01.84), 全文参照 (ファミリーなし)	1-9
A	EP, 305984, A2 (UNION CARBIDE CORPORATION) 08.3月.1989 (08.03.89), 全文参照&JP, 1-145311, A, 全文参照&US, 4895713, A &DE, 3886855, G	1-9
A	US, 5582811, A (UCAR Carbon Technology Corporation) 10.12月.1996 (10.12.96), 全文参照&JP, 5-238720, A, 全文参照	1-9
A	US, 5288429, A (Bayer Aktiengesellschaft) 22.2月.1994 (22.02.94), 全文参照&JP, 5-201758, A, 全文参照&DE, 4117077, A &EP, 515892, A1&CA, 2069220, A	1-9
A	JP, 55-118987, A (大日本電線株式会社) 12.9月.1980 (12.09.80), 全文参照 (ファミリーなし)	1-9
A	US, 3333941, A (The Dow Chemical Company et al.) 1.8月.1967 (01.08.67), 全文参照 (ファミリーなし)	1-9





耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法

技術分野

本発明は膨張黒鉛シート及びその製造方法に関し、更に詳しくは、耐熱性や耐酸化消耗性が極めて優れた膨張黒鉛シート及びその製造方法に関する。

背景技術

膨張黒鉛シートは天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の黒鉛を、濃硫酸、濃硝酸、濃硫酸と塩素酸カリウム、濃硫酸と硝酸カリウム、又は過酸化水素等の強酸化剤、臭素あるいは塩化アルミニウム等のハロゲン化物で処理することにより層間化合物を形成し、この層間化合物の形成された黒鉛粒子（酸処理黒鉛原料）を急激に加熱、例えば950℃以上の高温で1～10秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子を形成し、この膨張黒鉛粒子を結合剤の存在下又は不存在下で圧縮成形ないしロール成形して製造される。このように製造された膨張黒鉛シートは、種々優れた特性を有し、例えばガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等の広い分野に於いて有効に使用されている。

また、従来この種膨張黒鉛シートに使用される膨張黒鉛粒子としては、その膨張倍率が低いもの、例えば20～70倍程度のもものでは、結合剤の不存在下でのシート化は成形が困難で接着剤を用いる必要があり、この接着剤使用による純度の低下及び各種物性の低下という難点がある。

これに対し、膨張倍率を高く、通常200～300倍程度にした膨張黒鉛粒子では、黒鉛の酸化防止のため、酸化防止剤を添加する必要がある。

しかしながら、従来の膨張黒鉛シートは空气中、又は700℃以上の高温の空气中に



において、耐熱性に問題があり、結果として黒鉛の酸化消耗を惹起するという、所謂酸化消耗率が高いという致命的な欠点がある。

この難点を解決するものとして、低膨張黒鉛粒子を用い、且つ磷酸または磷酸塩の酸化抑制処理を施した膨張黒鉛シートも開発されている（特公昭54-30678号）。このものでは磷酸または磷酸塩を使用することにより、接着剤なしで低膨張黒鉛粒子を用いてシート化できる旨開示されているが、たとえシート化できても基本的に接着剤を用いていないので膨張黒鉛シートとしての各種物性特に機械的特性、シートの均一性等が満足できない。しかも加えて、耐酸化性が向上する旨記載されているが、これも不十分で、特に長時間暴露した場合は、酸化消耗が激しく、決して満足のいくものではない。

本発明は前記諸点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く耐熱性に優れ、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得る膨張黒鉛シートおよびその製造方法を提供することである。

#### 発明の開示

本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意検討を重ねた結果、五酸化燐および磷酸塩が所定の割合で含有されてなる膨張黒鉛シートは、耐熱性に優れ、700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得るとの知見を得た。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたもので、各発明の要旨は次の通りである。

本発明の第一の態様の耐熱膨張黒鉛シートは、五酸化燐及び磷酸塩が含有されてなる。

第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、当該シート中に五酸化燐および磷酸塩が含有されているので、耐熱性に優れ、700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合に

り、その他の各種性能を満足し得る。



本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、該シート中に五酸化燐が0.05～5.0重量%、燐酸塩が1～16重量%の割合で含有されている。

本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、シート中の五酸化燐の含有量が0.05重量%未満では該シートの酸化消耗率を著しく低下せしめることができず、また5.0重量%を超えて含有させても酸化消耗率の低下に効果が認められない。また、燐酸塩の含有量が1重量%未満では、十分な酸化消耗率の低下に効果が認められず、また16重量%を超えて含有させると、該シートを硬くする傾向を示し、該膨張黒鉛シートの具有する可撓性を阻害することになる。

本発明の第三態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一又は第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、当該シート中に含有される燐酸塩は、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される。

本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一から第三のいずれかの態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、当該シートは700℃の空气中において3時間暴露した時の酸化消耗率が10%未満である。

本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、該シート中に所定量の割合で五酸化燐と燐酸塩とが含有されているので、耐熱性に優れ、高温条件下に長時間暴露した場合においても酸化消耗率が極めて低い。

本発明の第五の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を強酸及び燐酸で処理した酸処理黒鉛原料に、燐酸塩を加え、乾燥し、引き続き膨張化処理を施して膨張黒鉛粉末を得、これを圧縮成形あるいはロール成形してシート化するものである。

また本発明の第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を強酸で処理

した後に、燐酸及び燐酸塩を添加して酸処理黒鉛原料を得る。

この際の強酸としては、硫酸が例示できる。また膨張化処理としては、膨張化温度90



0℃以上、好ましくは950～1200℃程度の温度で、200～300倍程度に膨張せしめることが好ましい。

5 本発明の第七の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法では、第五及び第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法において、磷酸は、オルト磷酸、メタ磷酸、ポリ磷酸、ポリメタ磷酸から選択される。

本発明の第七の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、酸処理黒鉛原料に均一に配合された磷酸は加熱による膨張化処理の工程において、脱水反応により五酸化燐( $P_2O_5$ )を生成し、圧縮成形あるいはロール成形によりシート中に所定量の割合で含有される。

10 本発明の第八の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法では、第五又は第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法において、磷酸塩は、第一磷酸リチウム、第二磷酸リチウム、第一磷酸カルシウム、第二磷酸カルシウム、第一磷酸アルミニウム及び第二磷酸アルミニウムから選択される。

15 本発明の第九の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、酸処理黒鉛原料に均一に配合された磷酸塩は加熱による膨張化処理の工程においても、殆ど変化せずに磷酸塩のままシート中に含有される。従って、当該製造方法によって製造された耐熱性膨張黒鉛シート中には、所定量の割合で五酸化燐と磷酸塩が含有されている。

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法について説明する。

20 本発明に於いて酸処理黒鉛原料とは、黒鉛を常法に従って硫酸と酸化剤とで処理し、常法に従って乾燥させた原料であり、従来から使用されてきたものである。更に詳しくは、従来公知の過酸化水素等の酸化剤を用いて、強酸例えば硫酸を用いて黒鉛を酸処理し、これを常法、通常100～120℃程度で乾燥させたものである。尚、本発明に於いては、

(A) 黒鉛原料を硫酸で処理した酸処理黒鉛原料





(B) 黒鉛原料を硫酸及び磷酸で処理した酸処理黒鉛原料

本発明に於いては、上記の酸処理黒鉛原料のいずれかが使用される。

これ等のいずれかの酸処理黒鉛原料を用いて、(A)の場合には、磷酸と磷酸塩を同時に、又は磷酸を最初に加え、後から磷酸塩を加え、また(B)の場合には、磷酸塩を加えて、以後常法に従って好ましくは950～1200℃程度の膨張化温度で200～300倍程度に膨張させ、これをシート化すれば良い。

この際の黒鉛としてはやはり従来から使用されてきた各種黒鉛原料、例えば天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等が広く使用される。

酸処理黒鉛粉末に均一に配合される磷酸としては、オルト磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、メタ磷酸( $\text{HPO}_3$ )、ポリ磷酸、具体的にはピロ磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、トリポリ磷酸( $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )等の鎖状縮合磷酸、ポリメタ磷酸、具体的にはトリメタ磷酸、テトラメタ磷酸等の環状縮合磷酸から選択され、通常水溶液の形態で使用される。

また、上記磷酸とともに均一に配合される磷酸塩としては、第一磷酸塩および第二磷酸塩が使用され、中でもアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩が好ましく、とくにリチウムおよびカルシウムが好ましい。また金属塩として、アルミニウム塩を使用することもできる。具体的には、第一磷酸リチウム( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )、第二磷酸リチウム( $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ )、第一磷酸カルシウム $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 、第二磷酸カルシウム( $\text{CaHPO}_4$ )、第一磷酸アルミニウム $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ 、第二磷酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3]$ が挙げられ、これら磷酸塩は水溶液の形態あるいは懸濁液の形態で使用される。

次いで、膨張黒鉛原料を好ましくは950～1200℃の高温で1～10秒間程度処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して200～300倍程度に膨張させた膨張黒鉛粒子を形成したのち、この膨張黒鉛粒子を圧縮成形或いはロール成形して膨張黒鉛シートを作製する。

酸塩の含有量の多寡が、該膨張黒鉛シートの耐熱性、即ち膨張黒鉛シートの酸化消耗



率の良否を左右することになる。

本発明では、五酸化燐が0.05重量%～5.0重量%、好ましくは0.2～2.0重量%、燐酸塩が1～16重量%、好ましくは2～10重量%の割合で含有されている膨張黒鉛シートが耐熱性、延いては耐酸化消耗性に優れていることを確認した。

- 5 膨張黒鉛シート中の五酸化燐の含有量が0.05重量%未満では、膨張黒鉛シートの酸化消耗率を著しく低下せしめることができず、また、5.0重量%を超えて含有させても酸化消耗率の低下に効果が認められず、却って燐酸の脱水反応による五酸化燐の生成時に白煙を生じ、環境衛生上好ましくない。

- また、燐酸塩の含有量が1重量%未満では十分な酸化消耗率の低下に効果が認められず、  
10 また16重量%を超えて含有させると、膨張黒鉛シートに形成した際に、該シートを硬くする傾向を示し、該膨張黒鉛シートの具有する可撓性を阻害することになる。

上述の五酸化燐を0.05～5.0重量%及び燐酸塩を1～16重量%含有した本発明の膨張黒鉛シートの諸性質はつぎの通りである。

- 厚さ (mm) : 0.2～1.5  
15 高密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) : 0.8～1.1  
引張強度 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) : 40～60  
圧縮率 ( $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、%) : 10～25  
復元率 ( $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、%) : 25～45

- また、燐酸塩（第一燐酸アルミニウム）を1重量%含有せしめ、且つ五酸化燐の含有量  
20 を種々変化させて得た本発明の膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果は第1図のとおりである。

試験結果を示すグラフから、五酸化燐および燐酸塩を含有する膨張黒鉛シートは、70℃、3時間という厳しい条件下においても酸化消耗、すなわち重量減少率が10%未満



第1図は磷酸塩（第一磷酸アルミニウム）の含有量を4重量%と一定にし、五酸化磷の含有量を種々変化させたときの膨張黒鉛シートの酸化消耗率を試験した結果を示すグラフで、膨張黒鉛シートを700℃の温度に保持した空気中に3時間静置した時の該膨張黒鉛シートの酸化消耗率を重量減少率で表したものである。

5 第2図は膨張黒鉛シートの可燃性を評価する試験装置の一例を示す図面である。

### 産業上の利用分野

本発明の耐熱性膨張黒鉛シートは、耐熱性及び耐酸化消耗性が極めて優れているので、ガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等に使

10

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例1～20】

15 濃度98%の濃硫酸300重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の60%水溶液5重量部を加え、これを反応液とした。この反応液を冷却して10℃の温度に保持し、粒度30～80メッシュの天然鱗片状黒鉛粉末100重量部を添加し、30分間反応を行った。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を300重量部の水で10分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を2回繰り返

20 除去した。

次いで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を110℃の温度に保持した乾燥炉で3時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とした。

酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸として濃度84

100に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。



この湿潤性を有する混合物を、120℃の温度に保持した乾燥炉で2時間乾燥した。

これを、1000℃の温度で5秒間処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張させた黒鉛粒子（膨張倍率240倍）を製造した。この膨張処理工程において、成分中のオルトリン酸は脱水反応を生じて五酸化リンを生成し、また第一リン酸アルミニウムはほとんど変化せずに五酸化リンと共存して含有されていることを確認した。この膨張黒鉛粒子をロール間隙0.33mmでロール成形し、厚さ0.36mmの膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表1～表5に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量％で表示した。

膨張黒鉛シートの酸化消耗率の評価は、膨張黒鉛シートを700℃の温度に保持した空气中に3時間静置した後の該膨張黒鉛シートの重量減少率（％）で表示した。

【表1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
膨張黒鉛	98.9	95.9	93.9	91.9
五酸化リン	0.1	0.1	0.1	0.1
リン酸塩				
第一リン酸アルミニウム	1.0	4.0	6.0	8.0
重量減少率	9%	9%	8%	8%





【表2】

	実 施 例			
	5	6	7	8
膜張黒鉛	97.8	95.6	93.8	91.8
五酸化燐	0.2	0.2	0.2	0.2
燐酸塩				
第一燐酸アルミニウム	2.0	4.0	6.0	8.0
重量減少率	9%	8%	6%	5%

【表3】

	実 施 例			
	9	10	11	12
膜張黒鉛	89.8	87.8	85.8	83.8
五酸化燐	0.2	0.2	0.2	0.2
燐酸塩				
第一燐酸アルミニウム	10.0	12.0	14.0	16.0
重量減少率	5%	5%	5%	5%

【表4】

	実 施 例			
	13	14	15	16
膜張黒鉛	95.6	91.6	95.3	91.3
五酸化燐	0.4	0.4	0.7	0.7
燐酸塩				
第一燐酸アルミニウム	4.0	8.0	4.0	8.0



【表5】

	実 施 例			
	17	18	19	20
膨張黒鉛	95.0	94.0	94.5	94.0
五酸化燐	1.0	1.0	1.5	2.0
燐酸塩				
第一燐酸アルミニウム	4.0	8.0	4.0	4.0
重量減少率	5%	5%	5%	5%

## 【実施例21～28】

- 10 前記実施例1と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に燐酸として濃度84%のオルト燐酸水溶液0.7～1.4重量部と、燐酸塩として濃度50%の第一燐酸カルシウム水溶液4.0～17.4重量部をメタノール20重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例1と同様の方法で膨張倍率240倍の膨張黒鉛
- 15 粒子を製造し、引き続き前記実施例1と同様に処理して膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表6～表7に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量%である。また、膨張黒鉛シートの酸化消耗率は、前記実施例と同様の方法で評価した。



【表6】

	実 施 例			
	2 1	2 2	2 3	2 4
膨張黒鉛	9 7. 6	9 5. 6	9 3. 6	9 1. 6
五酸化燐	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4
燐酸塩				
第一燐酸カルシウム	2. 0	4. 0	6. 0	8. 0
重量減少率	9%	9%	6%	6%

【表7】

	実 施 例			
	2 5	2 6	2 7	2 8
膨張黒鉛	9 7. 4	9 5. 4	9 5. 2	9 3. 2
五酸化燐	0. 6	0. 6	0. 8	0. 8
燐酸塩				
第一燐酸カルシウム	2. 0	4. 0	4. 0	6. 0
重量減少率	9%	6%	6%	6%

【比較例1～5】

前記実施例1と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に燐酸塩として濃度8.4%のオルト燐酸水溶液(0.3～1.7重量部を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例1と同様の方法で膨張倍率250倍の膨張黒鉛粒子を製造し、引き続き前記実施例1と同様に処理して膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率



【表8】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
膨張黒鉛	99.8	99.6	99.4	99.2	99.0
五酸化燐	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
重量減少率	4.0%	1.8%	1.6%	1.5%	1.5%

【比較例6～9】

前記実施例1と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に燐酸塩として濃度50%の第一燐酸アルミニウム水溶液8.4～3.8重量部をメタノール30重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例1と同様の方法で膨張倍率2.30倍の膨張黒鉛粒子を製造し、引き続き実施例1と同様に処理して膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表9に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量%で表示し、また膨張黒鉛シートの酸化消耗率は、前記実施例と同様の方法で評価した。

【表9】

	比 較 例			
	6	7	8	9
膨張黒鉛	9.6	9.2	8.8	8.4
第一燐酸アルミニウム	4	8	1.2	1.6
重量減少率	4.3%	3.9%	2.5%	2.4%

実施例1～2.8の膨張黒鉛シートは当該シート中に燐酸の脱水反応によって生成した五

る。一方、膨張黒鉛中に燐酸または燐酸塩をそれぞれ単独で含有する比較例の膨張黒鉛





ートは、酸化消耗率（重量減少率）が高く、とくに磷酸塩を単独で含有する膨張黒鉛シート（比較例6～9）は酸化消耗率が極めて高く、耐熱性に劣っていることが判る。

上述した実施例8および実施例15の膨張黒鉛シートの諸性質は表10に示す通りである。

5 【表10】

		単位	実施例8	実施例15	従来製品
厚さ		mm	0.37	0.36	0.38
実測密度		g/cm <sup>3</sup>	1.07~1.13	1.07~1.13	1.07~1.13
引張強度		kgf/cm <sup>2</sup>	50.4	52.1	55.3
10 圧縮率	70kgf/cm <sup>2</sup>	%	16.4	21.7	18.9
	350kgf/cm <sup>2</sup>		40.7	44.7	41.5
15 復元率	70kgf/cm <sup>2</sup>		39.5	30.6	38.6
	350kgf/cm <sup>2</sup>		18.3	17.2	19.0
応力緩和率		%	1.5	1.2	0.8
可撓性	縦方向	回	10	12	13
	横方向		20	23	23
20 電気抵抗率(面方向)		μΩcm	870	810	850
酸化消耗率(700℃×3hr)		%	5	5	98

表10から、酸化消耗率が極めて低く、耐熱性を備えた実施例8および実施例15の膨張黒鉛シートは、膨張黒鉛シートの本来具有する諸性質を何等損なうことなく従来製品と

また、表10中の可撓性の評価は、第2図に示す試験装置を用いて幅10mm、長さ1







## 請 求 の 範 囲

1. 五酸化燐及び燐酸塩が含有されて成る耐熱性膨張黒鉛シート。
2. 上記五酸化燐の含有量が0.05～5.0重量%、上記燐酸塩が1～16重量%の割合で含有されている請求項1に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。
3. 燐酸塩が、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される、請求項1又は2に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。
4. 700℃の空气中において3時間暴露した時の酸化消耗率が10%未満である請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性膨張黒鉛シート。
5. 黒鉛原料を強酸及び燐酸で処理した酸処理黒鉛原料に、燐酸塩を添加した原料を用いて、製造することを特徴とする耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
6. 黒鉛原料を強酸で処理した酸処理黒鉛原料に、燐酸と燐酸塩を添加した原料を用いて、製造することを特徴とする耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
7. 燐酸は、オルト燐酸、メタ燐酸、ポリ燐酸、ポリメタ燐酸から選択される、請求項5又は6に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
8. 燐酸塩は、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される、請求項5～7のいずれかに記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
9. 請求項5～8のいずれか一項に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によって得られた、五酸化燐が0.05～5.0重量%、燐酸塩が1～16重量%の割合で含有されている耐熱性膨張黒鉛シート。



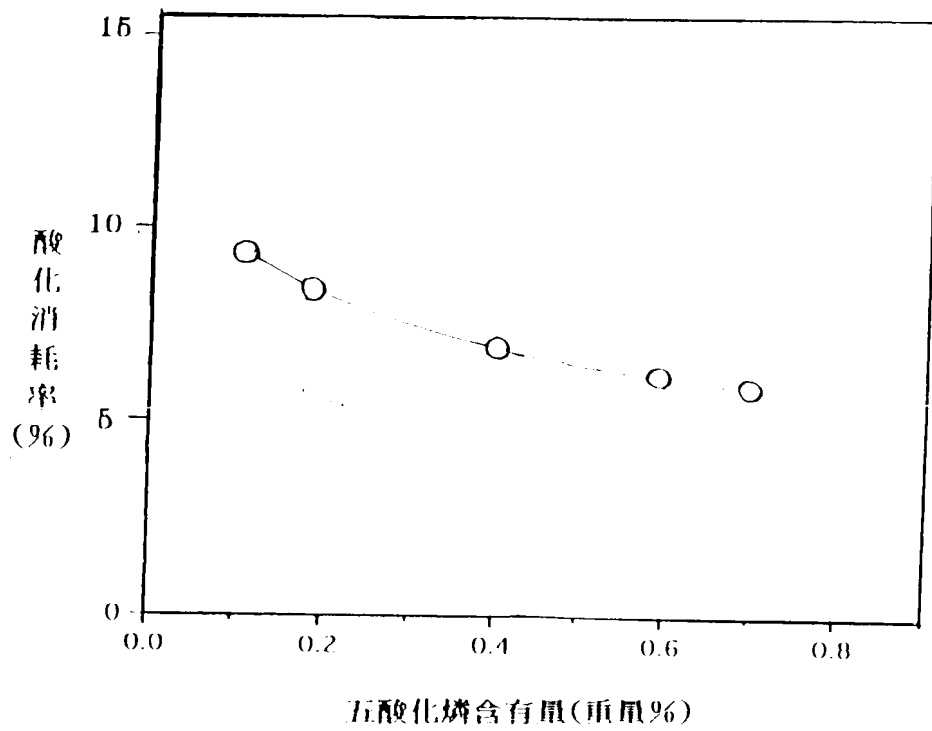
## 要 約 書

700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く耐熱性に優れ、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得る膨張黒鉛シートを提供することをその目的とし、この目的は五酸化磷及び磷酸塩を膨張黒鉛シート中に含有せしめることにより達成される。

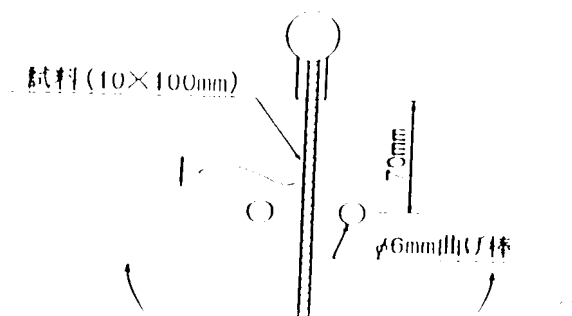




第1図



第2図





(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年1月25日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/05703 A1

(51) 国際特許分類: C01B 31/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04717

(22) 国際出願日: 2000年7月13日 (13.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/200493 1999年7月14日 (14.07.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋炭素株式会社 (TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒555-0011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 Osaka (JP). オレイス工業株式会社 (OILES CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8584 東京都港区芝大門1丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂入良和 (SAKAIRI, Yoshikazu) [JP/JP]. 志村俊彦 (SHIMURA, Toshihiko) [JP/JP]. 黒瀬謙平 (KUROSE, Kohei) [JP/JP].

〒252-0811 神奈川県藤沢市桐原町8番地 オイレス工業株式会社 藤沢事業場内 Kanagawa (JP). 楠山寿己 (KUSUYAMA, Toshiki) [JP/JP]; 〒555-0011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 井元秀紀 (INOMOTO, Hideki) [JP/JP]. 垣見英昭 (KAKIMI, Hideaki) [JP/JP]; 〒769-1102 香川県三豊郡詫間町松崎2791 東洋炭素株式会社 詫間工場内 Kagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 尾関 弘 (OZEKI, Hiroshi); 〒590-0947 大阪府堺市熊野町西3丁目2番6号 大和ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-RESISTANT EXPANDED GRAPHITE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法

(57) Abstract: A heat-resistant expanded graphite sheet containing phosphorus pentoxide and a salt of phosphoric acid. The expanded graphite sheet shows a reduced rate of consumption by oxidation and excellent heat resistance even when it is exposed to a high temperature of 700 ° or higher for a long period of time, and also has satisfactory performance capabilities with respect to other various characteristics required for an expanded graphite sheet of this type.

(57) 要約:

700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化

他の各種性能を満足し得る膨張黒鉛シートを提供することを目的とする。

目的は五酸化燐及び燐酸塩を膨張黒鉛シート中に含有せしめることにより達成される。



WO 01/05703 A1



## 明 細 書

耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法

## 技術分野

本発明は膨張黒鉛シート及びその製造方法に関し、更に詳しくは、耐熱性や耐酸化消耗  
5 性が極めて優れた膨張黒鉛シート及びその製造方法に関する。

## 背景技術

膨張黒鉛シートは天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の黒鉛を、濃硫酸、濃硝酸、  
濃硫酸と塩素酸カリウム、濃硫酸と硝酸カリウム、又は過酸化水素等の強酸化剤、臭素あ  
10 るいは塩化アルミニウム等のハロゲン化物で処理することにより層間化合物を形成し、こ  
の層間化合物の形成された黒鉛粒子（酸処理黒鉛原料）を急激に加熱、例えば950℃以  
上の高温で1～10秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡  
張して膨張黒鉛粒子を形成し、この膨張黒鉛粒子を結合剤の存在下又は不存在下で圧縮成  
形ないしロール成形して製造される。このように製造された膨張黒鉛シートは、種々優れ  
15 た特性を有し、例えばガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等の広い分野に於  
いて有効に使用されている。

また、従来この種膨張黒鉛シートに使用される膨張黒鉛粒子としては、その膨張倍率が  
低いもの、例えば20～70倍程度のものでは、結合剤の不存在下でのシート化は成形が  
困難で接着剤を用いる必要があり、この接着剤使用による純度の低下及び各種物性の低下  
20 という難点がある。

これに対し、膨張倍率を高く、通常200～300倍程度にした膨張黒鉛粒子では、黒

しかしながら、従来の膨張黒鉛シートは空气中、とくに700℃以上の高温の空气中に

において、耐熱性に問題があり、結果として黒鉛の酸化消耗を惹起するという、所謂酸化消耗率が高いという致命的な欠点がある。

この難点を解決するものとして、低膨張黒鉛粒子を用い、且つ磷酸または磷酸塩の酸化抑制処理を施した膨張黒鉛シートも開発されている（特公昭54-30678号）。この  
5 もものでは磷酸または磷酸塩を使用することにより、接着剤なしで低膨張黒鉛粒子を用いてシート化できる旨開示されているが、たとえシート化できても基本的に接着剤を用いていないので膨張黒鉛シートとしての各種物性特に機械的特性、シートの均一性等が満足できない。しかも加えて、耐酸化性が向上する旨記載されているが、これも不十分で、特に長時間暴露した場合は、酸化消耗が激しく、決して満足のいくものではない。

10 本発明は前記諸点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く耐熱性に優れ、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得る膨張黒鉛シートおよびその製造方法を提供することである。

#### 15 発明の開示

本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意検討を重ねた結果、五酸化磷および磷酸塩が所定の割合で含有されてなる膨張黒鉛シートは、耐熱性に優れ、700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得るとの知見を得た。本発明は、  
20 斯かる知見に基づき完成されたもので、各発明の要旨は次の通りである。

本発明の第一の態様の耐熱膨張黒鉛シートは、五酸化磷及び磷酸塩が含有されてなる。

第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、当該シート中に五酸化磷および磷酸塩が含有されているので、耐熱性に優れ、700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く、高温使用条件下での各種用途に適用することができる。また、当該シートはこの種膨張黒鉛シートとして要求される諸性質を具備しており、その他の各種性能を満足し得る。

本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、該シート中に五酸化燐が0.05～5.0重量%、燐酸塩が1～16重量%の割合で含有されている。

本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、シート中の五酸化燐の含有量が0.05重量%未満では該シートの酸化消耗率を著しく低下せしめることができず、また5.0重量%を超えて含有させても酸化消耗率の低下に効果が認められない。また、燐酸塩の含有量が1重量%未満では、十分な酸化消耗率の低下に効果が認められず、また16重量%を超えて含有させると、該シートを硬くする傾向を示し、該膨張黒鉛シートの具有する可撓性を阻害することになる。

本発明の第三態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一又は第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、当該シート中に含有される燐酸塩は、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される。

本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一から第三のいずれかの態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、当該シートは700℃の空気中において3時間暴露した時の酸化消耗率が10%未満である。

本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、該シート中に所定量の割合で五酸化燐と燐酸塩とが含有されているので、耐熱性に優れ、高温条件下に長時間暴露した場合においても酸化消耗率が極めて低い。

本発明の第五の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を強酸及び燐酸で処理した酸処理黒鉛原料に、燐酸塩を加え、乾燥し、引き続き膨張化処理を施して膨張黒鉛粉末を得、これを圧縮成形あるいはロール成形してシート化するものである。

また本発明の第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を強酸で処理

が黒鉛原料と強酸とを反応させて得られる酸処理黒鉛原料に、燐酸塩を加え、乾燥し、引き続き膨張化処理を施して膨張黒鉛粉末を得、これを圧縮成形あるいはロール成形してシート化するものである。

この際の強酸としては、硫酸が例示できる。また膨張化処理としては、膨張化温度90

0℃以上、好ましくは950～1200℃程度の温度で、200～300倍程度に膨張せしめることが好ましい。

5 本発明の第七の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法では、第五及び第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法において、磷酸は、オルト磷酸、メタ磷酸、ポリ磷酸、ポリメタ磷酸から選択される。

本発明の第七の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、酸処理黒鉛原料に均一に配合された磷酸は加熱による膨張化処理の工程において、脱水反応により五酸化磷（ $P_2O_5$ ）を生成し、圧縮成形あるいはロール成形によりシート中に所定量の割合で含有される。

10 本発明の第八の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法では、第五又は第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法において、磷酸塩は、第一磷酸リチウム、第二磷酸リチウム、第一磷酸カルシウム、第二磷酸カルシウム、第一磷酸アルミニウム及び第二磷酸アルミニウムから選択される。

15 本発明の第九の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、酸処理黒鉛原料に均一に配合された磷酸塩は加熱による膨張化処理の工程においても、殆ど変化せずに磷酸塩のままシート中に含有される。従って、当該製造方法によって製造された耐熱性膨張黒鉛シート中には、所定量の割合で五酸化磷と磷酸塩が含有されている。

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法について説明する。

20 本発明に於いて酸処理黒鉛原料とは、黒鉛を常法に従って硫酸と酸化剤とで処理し、常法に従って乾燥させた原料であり、従来から使用されてきたものである。更に詳しくは、従来公知の過酸化水素等の酸化剤を用いて、強酸例えば硫酸を用いて黒鉛を酸処理し、これを常法、通常100～120℃程度で乾燥させたものである。尚、本発明に於いては、この際磷酸を硫酸と共に用いて処理したものも含まれる。酸処理黒鉛原料について更に詳しく説明すると以下の通りである。

25

（A）黒鉛原料を硫酸で処理した酸処理黒鉛原料



(B) 黒鉛原料を硫酸及び磷酸で処理した酸処理黒鉛原料

本発明に於いては、上記の酸処理黒鉛原料のいずれかが使用される。

これ等のいずれかの酸処理黒鉛原料を用いて、(A)の場合には、磷酸と磷酸塩を同時に、又は磷酸を最初に加え、後から磷酸塩を加え、また(B)の場合には、磷酸塩を加えて、以後常法に従って好ましくは950～1200℃程度の膨張化温度で200～300倍程度に膨張させ、これをシート化すれば良い。

この際の黒鉛としてはやはり従来から使用されてきた各種黒鉛原料、例えば天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等が広く使用される。

酸処理黒鉛粉末に均一に配合される磷酸としては、オルト磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、メタ磷酸( $\text{HPO}_3$ )、ポリ磷酸、具体的にはピロ磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、トリポリ磷酸( $\text{H}_5\text{P}_8\text{O}_{10}$ )等の鎖状縮合磷酸、ポリメタ磷酸、具体的にはトリメタ磷酸、テトラメタ磷酸等の環状縮合磷酸から選択され、通常水溶液の形態で使用される。

また、上記磷酸とともに均一に配合される磷酸塩としては、第一磷酸塩および第二磷酸塩が使用され、中でもアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩が好ましく、とくにリチウムおよびカルシウムが好ましい。また金属塩として、アルミニウム塩を使用することもできる。具体的には、第一磷酸リチウム( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )、第二磷酸リチウム( $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ )、第一磷酸カルシウム $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 、第二磷酸カルシウム( $\text{CaHPO}_4$ )、第一磷酸アルミニウム $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ 、第二磷酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3]$ が挙げられ、これら磷酸塩は水溶液の形態あるいは懸濁液の形態で使用される。

次いで、膨張黒鉛原料を好ましくは950～1200℃の高温で1～10秒間程度処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して200～300倍程度に膨張させた膨張黒鉛粒子を形成したのち、この膨張黒鉛粒子を圧縮成形或いはロール成形して膨張黒鉛シートを作製する。

酸塩の含有量の多寡が、該膨張黒鉛シートの耐熱性、延いては膨張黒鉛シートの酸化消耗

率の良否を左右することになる。

本発明では、五酸化磷が0.05重量%～5.0重量%、好ましくは0.2～2.0重量%、磷酸塩が1～16重量%、好ましくは2～10重量%の割合で含有されている膨張黒鉛シートが耐熱性、延いては耐酸化消耗性に優れていることを確認した。

- 5 膨張黒鉛シート中の五酸化磷の含有量が0.05重量%未満では、膨張黒鉛シートの酸化消耗率を著しく低下せしめることができず、また、5.0重量%を超えて含有させても酸化消耗率の低下に効果が認められず、却って磷酸の脱水反応による五酸化磷の生成時に白煙を生じ、環境衛生上好ましくない。

- 10 また、磷酸塩の含有量が1重量%未満では十分な酸化消耗率の低下に効果が認められず、また16重量%を超えて含有させると、膨張黒鉛シートに形成した際に、該シートを硬くする傾向を示し、該膨張黒鉛シートの具有する可撓性を阻害することになる。

上述の五酸化磷を0.05～5.0重量%及び磷酸塩を1～16重量%含有した本発明の膨張黒鉛シートの諸性質はつぎの通りである。

- 15 厚さ (mm) : 0.2～1.5  
嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) : 0.8～1.1  
引張強度 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) : 40～60  
圧縮率 ( $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、%) : 10～25  
復元率 ( $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、%) : 25～45

- 20 また、磷酸塩（第一磷酸アルミニウム）を4重量%含有せしめ、且つ五酸化磷の含有量を種々変化させて得た本発明の膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果は第1図のとおりである。

試験結果を示すグラフから、五酸化磷および磷酸塩を含有する膨張黒鉛シートは、70℃、3時間という厳しい条件下においても酸化消耗、すなわち重量減少率が10%未満と極めて低いことが判る。

25

図面の簡単な説明

5 第2図は膨張黒鉛シートの可撓性を評価する試験装置の一例を示す図面である。

本発明の耐熱性膨張黒鉛シートは、耐熱性及び耐酸化消耗性が極めて優れているので、ガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等に使用される。

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

濃度 98% の濃硫酸 300 重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の 60% 水溶液 5 重量部を加え、これを反応液とした。この反応液を冷却して 10℃ の温度に保持し、粒度 30～80 メッシュの天然鱗片状黒鉛粉末 100 重量部を添加し、30 分間反応を行った。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を 300 重量部の水で 10 分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を 2 回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去した。

次いで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を110℃の温度に保持した乾燥炉で3時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とした。

酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸として濃度84

し均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。

この湿潤性を有する混合物を、120℃の温度に保持した乾燥炉で2時間乾燥した。

これを、1000℃の温度で5秒間処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張させた黒鉛粒子（膨張倍率240倍）を製造した。この膨張処理工程において、成分中のオルトリン酸は脱水反応を生じて五酸化リンを生成し、また第一リン酸アルミニウムはほとんど変化せずに五酸化リンと共存して含有されていることを確認した。この膨張黒鉛粒子をロール間隙0.33mmでロール成形し、厚さ0.36mmの膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表1～表5に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量％で表示した。

膨張黒鉛シートの酸化消耗率の評価は、膨張黒鉛シートを700℃の温度に保持した空气中に3時間静置した後の該膨張黒鉛シートの重量減少率（％）で表示した。

【表1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
膨張黒鉛	98.9	95.9	93.9	91.9
五酸化リン	0.1	0.1	0.1	0.1
リン酸塩				
第一リン酸アルミニウム	1.0	4.0	6.0	8.0
重量減少率	9%	9%	8%	8%

【表 2】

	実 施 例			
	5	6	7	8
膨張黒鉛	97.8	95.6	93.8	91.8
五酸化磷	0.2	0.2	0.2	0.2
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	2.0	4.0	6.0	8.0
重量減少率	9%	8%	6%	5%

【表 3】

	実 施 例			
	9	10	11	12
膨張黒鉛	89.8	87.8	85.8	83.8
五酸化磷	0.2	0.2	0.2	0.2
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	10.0	12.0	14.0	16.0
重量減少率	5%	5%	5%	5%

【表 4】

	実 施 例			
	13	14	15	16
膨張黒鉛	95.6	91.6	95.3	91.3
五酸化磷	0.4	0.4	0.7	0.7
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	4.0	8.0	4.0	8.0
重量減少率	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

【表 5】

	実 施 例			
	17	18	19	20
膨張黒鉛	95.0	91.0	94.5	94.0
五酸化磷	1.0	1.0	1.5	2.0
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	4.0	8.0	4.0	4.0
重量減少率	5%	5%	5%	5%

【実施例 21～28】

- 10 前記実施例 1 と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸として濃度 84% のオルト磷酸水溶液 0.7～1.4 重量部と、磷酸塩として濃度 50% の第一磷酸カルシウム水溶液 4.0～17.4 重量部をメタノール 20 重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例 1 と同様の方法で膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛
- 15 粒子を製造し、引き続き前記実施例 1 と同様に処理して膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表 6～表 7 に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量%である。また、膨張黒鉛シートの酸化消耗率は、前記実施例と同様の方法で評価した。

【表 6】

	実 施 例			
	2 1	2 2	2 3	2 4
膨張黒鉛	9 7. 6	9 5. 6	9 3. 6	9 1. 6
五酸化磷	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4
磷酸塩				
第一磷酸カルシウム	2. 0	4. 0	6. 0	8. 0
重量減少率	9 %	9 %	6 %	6 %

【表 7】

	実 施 例			
	2 5	2 6	2 7	2 8
膨張黒鉛	9 7. 4	9 5. 4	9 5. 2	9 3. 2
五酸化磷	0. 6	0. 6	0. 8	0. 8
磷酸塩				
第一磷酸カルシウム	2. 0	4. 0	4. 0	6. 0
重量減少率	9 %	6 %	6 %	6 %

【比較例 1 ～ 5】

前記実施例 1 と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸塩として濃度 8 4 % のオルト磷酸水溶液 0. 3 ～ 1. 7 重量部を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例 1 と同様の方法で膨張倍率 2 5 0 倍の膨張黒鉛粒子を製造し、引き続き前記実施例 1 と同様に処理して膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率

【表 8】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
膨張黒鉛	99.8	99.6	99.4	99.2	99.0
五酸化磷	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
重量減少率	40%	18%	16%	15%	15%

【比較例 6～9】

前記実施例 1 と同様にして酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸塩として濃度 50% の第一磷酸アルミニウム水溶液 8.4～38 重量部をメタノール 30 重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例 1 と同様の方法で膨張倍率 230 倍の膨張黒鉛粒子を製造し、引き続き実施例 1 と同様に処理して膨張黒鉛シートを作製した。

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表 9 に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量% で表示し、また膨張黒鉛シートの酸化消耗率は、前記実施例と同様の方法で評価した。

【表 9】

	比 較 例			
	6	7	8	9
膨張黒鉛	96	92	88	84
第一磷酸アルミニウム	4	8	12	16
重量減少率	43%	39%	25%	24%

実施例 1～28 の膨張黒鉛シートは当該シート中に磷酸の脱水反応によって生成した五酸化磷と磷酸塩が含有されているため、700℃ の高温条件下においても両者の相乗効果が発揮され、酸化消耗率（重量減少率）は極めて低い値を示し、耐熱性を有することが判る。一方、膨張黒鉛中に磷酸または磷酸塩をそれぞれ単独で含有する比較例の膨張黒鉛シ



ートは、酸化消耗率（重量減少率）が高く、とくに磷酸塩を単独で含有する膨張黒鉛シート（比較例6～9）は酸化消耗率が極めて高く、耐熱性に劣っていることが判る。

上述した実施例8および実施例15の膨張黒鉛シートの諸性質は表10に示す通りである。

【表10】

		単位	実施例8	実施例15	従来製品
厚さ		mm	0.37	0.36	0.38
実測密度		g/cm <sup>3</sup>	1.07~1.13	1.07~1.13	1.07~1.13
引張強度		kgf/cm <sup>2</sup>	50.4	52.1	55.3
圧縮率	70kgf/cm <sup>2</sup>	%	16.4	21.7	18.9
	350kgf/cm <sup>2</sup>		40.7	44.7	41.5
復元率	70kgf/cm <sup>2</sup>		39.5	30.6	38.6
	350kgf/cm <sup>2</sup>		18.3	17.2	19.0
応力緩和率		%	1.5	1.2	0.8
可撓性	縦方向	回	10	12	13
	横方向		20	23	23
電気抵抗率(面方向)		μΩcm	870	810	850
酸化消耗率(700℃×3hr)		%	5	5	98

表10から、酸化消耗率が極めて低く、耐熱性を備えた実施例8および実施例15の膨張黒鉛シートは、膨張黒鉛シートの本来具有する諸性質を何等損なうことなく従来製品と

また、表10中の可撓性の評価は、第2図に示す試験装置を用いて幅10mm、長さ1

00 mmの試料（膨張黒鉛シート）を交互に90度の角度に曲げて当該試料が切断するまでの回数で示した。第2図中、符号1は試料、2は50 gの重り、3は曲げ範囲を示す。

5 上述の実施例から明らかなように、本発明の膨張黒鉛シートは、当該シート中に五酸化  
リンと磷酸塩を所定量の割合で含有したことにより、耐熱性を有し、700℃以上の高温条  
件下においても酸化消耗率が極めて低いという効果を発揮するとともに本来具有する膨張  
黒鉛シートの諸性質を何等損なうことなく同等の性質を具備するものである。

#### 産業上の利用可能性

10 以上のように、本発明の膨張黒鉛シートは耐熱性や耐酸化消耗性に極めて優れているの  
で、ガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等に有効に使用される。

## 請 求 の 範 囲

1. 五酸化磷及び磷酸塩が含有されて成る耐熱性膨張黒鉛シート。
2. 上記五酸化磷の含有量が0.05～5.0重量%、上記磷酸塩が1～16重量%の割合で含有されている請求項1に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。
3. 磷酸塩が、第一磷酸リチウム、第二磷酸リチウム、第一磷酸カルシウム、第二磷酸カルシウム、第一磷酸アルミニウム及び第二磷酸アルミニウムから選択される、請求項1又は2に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。
4. 700℃の空气中において3時間暴露した時の酸化消耗率が10%未満である請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性膨張黒鉛シート。
5. 黒鉛原料を強酸及び磷酸で処理した酸処理黒鉛原料に、磷酸塩を添加した原料を用いて、製造することを特徴とする耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
6. 黒鉛原料を強酸で処理した酸処理黒鉛原料に、磷酸と磷酸塩を添加した原料を用いて、製造することを特徴とする耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
7. 磷酸は、オルト磷酸、メタ磷酸、ポリ磷酸、ポリメタ磷酸から選択される、請求項5又は6に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
8. 磷酸塩は、第一磷酸リチウム、第二磷酸リチウム、第一磷酸カルシウム、第二磷酸カルシウム、第一磷酸アルミニウム及び第二磷酸アルミニウムから選択される、請求項5～7のいずれかに記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。
9. 請求項5～8のいずれか一項に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によって得られた、五酸化磷が0.05～5.0重量%、磷酸塩が1～16重量%の割合で含有されている耐熱性膨張黒鉛シート。



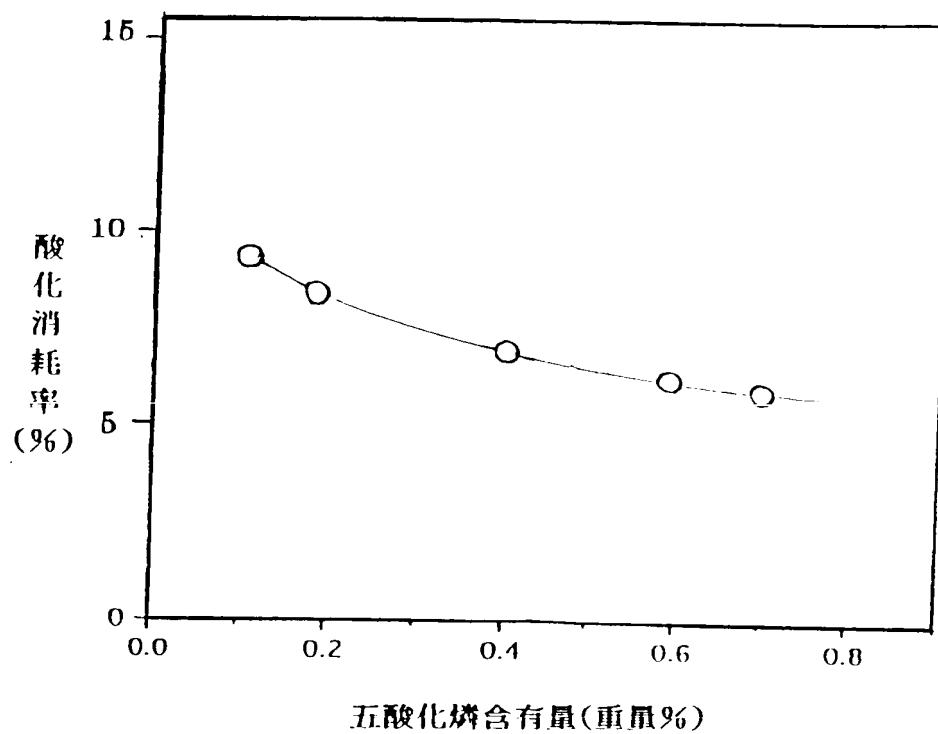
.

,

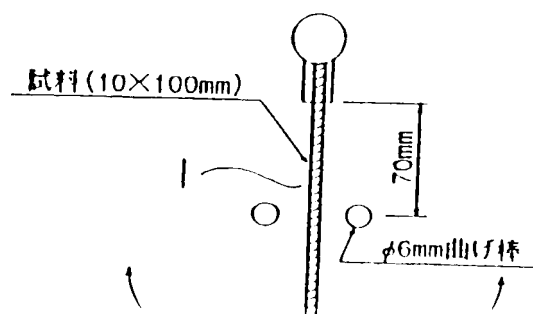
.

,

第1図



第2図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/04 , C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 52-35205, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 March, 1977 (17.03.77), See the full text (Family: none)	1, 3, 5-8 2, 4, 9
X A	JP, 9-286972, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97), See the full text (Family: none)	1, 3, 5-8 2, 4, 9
A	JP, 10-101316, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), See the full text (Family: none)	1-9
A	JP, 59-8607, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 January, 1984 (17.01.84), See the full text (Family: none)	1-9
A	EP, 305984, A2 (UNION CARBIDE CORPORATION), 08 March, 1989 (08.03.89), See the full text & JP, 1-145311, A, See the full text & US, 4895713, A & DE, 3886855, G	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	

Date of the actual completion of the international search 27 September, 2000 (27.09.00)	Date of mailing of the international search report 10 October, 2000 (10.10.00)
Name and mailing address of the ISA Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04717

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5582811, A (UCAR Carbon Technology Corporation), 10 December, 1996 (10.12.96), See the full text & JP, 5-238720, A, See the full text	1-9
A	US, 5288429, A (Bayer Aktiengesellschaft), 22 February, 1994 (22.02.94), See the full text & JP, 5-201758, A, See the full text & DE, 4117077, A & EP, 515892, A1 & CA, 2069220, A	1-9
A	JP, 55-118987, A (Dainichi Nippon Cables Ltd.), 12 September, 1980 (12.09.80), See the full text (Family: none)	1-9
A	US, 3333941, A (The Dow Chemical Company et al.), 01 August, 1967 (01.08.67), See the full text (Family: none)	1-9



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/04, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 52-35205, A (日立化成工業株式会社) 17.3月.1977 (17.03.77), 全文参照 (ファミリーなし)	1, 3, 5-8 2, 4, 9
X A	JP, 9-286972, A (日立化成工業株式会社) 4.11月.1997 (04.11.97), 全文参照 (ファミリーなし)	1, 3, 5-8 2, 4, 9
A	JP, 10-101316, A (積水化学工業株式会社) 21.4月.1998 (21.04.98), 全文参照 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「I」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

国際調査機関の名称及び国

日本国特許庁 (JSA/JPI)

郵便番号 100-8585

〒100-8585 東京都千代田区千代田 1-1-1

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 美佐子

4G 9439



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-8607, A (日立化成工業株式会社) 17. 1月. 1984 (17. 01. 84) , 全文参照 (ファミリーなし)	1-9
A	EP, 305984, A2 (UNION CARBIDE CORPORATION) 08. 3月. 1989 (08. 03. 89) , 全文参照&JP, 1-145311, A, 全文参照&US, 4895713, A &DE, 3886855, G	1-9
A	US, 5582811, A (UCAR Carbon Technology Corporation) 10. 12月. 1996 (10. 12. 96) , 全文参照&JP, 5-238720, A, 全文参照	1-9
A	US, 5288429, A (Bayer Aktiengesellschaft) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) , 全文参照&JP, 5-201758, A, 全文参照&DE, 4117077, A &EP, 515892, A1&CA, 2069220, A	1-9
A	JP, 55-118987, A (大日日本電線株式会社) 12. 9月. 1980 (12. 09. 80) , 全文参照 (ファミリーなし)	1-9
A	US, 3333941, A (The Dow Chemical Company et al.) 1. 8月. 1967 (01. 08. 67) , 全文参照 (ファミリーなし)	1-9